

BEST AVAILABLE COPY

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(A* n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.167.626

②1 N° d'enregistrement national :

73.00125

(A* utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

②2 Date de dépôt 3 janvier 1973, à 15 h 6 mn.

④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 34 du 24-8-1973.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) C 07 c 45/00; C 07 c 49/00, 103/20;
C 07 d 29/42, 51/36, 91/42/C 09 b 1/00.

⑦1 Déposant : Société dite : BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG., résidant en République
Fédérale d'Allemagne.

⑦3 Titulaire : *idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Office Blétry.

⑥4 Procédé de préparation des dichloro-1,1'-bisanthraquinonyles et de leurs dérivés.

⑦2 Invention de :

③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle : Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne
le 3 janvier 1972, n. P 22 00 127.0 au nom de la demanderesse.

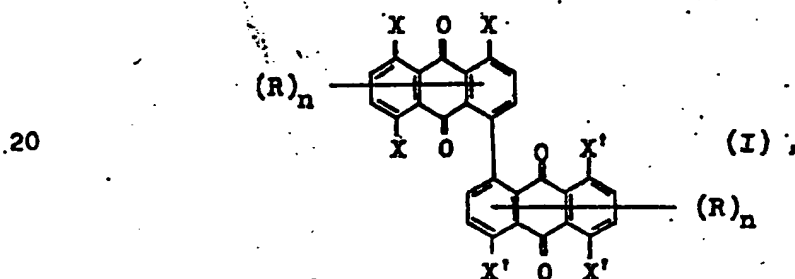
Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention - PARIS (15^e)

ATTORNEY DOCKET NUMBER: 9516-080-999
(Cam No. 501872-999079)
SERIAL NUMBER: 10/693,793
REFERENCE: B04

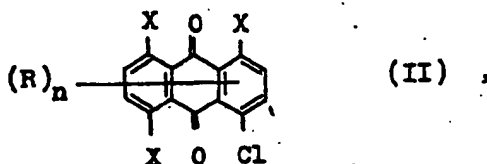
La présente invention est relative à un procédé de préparation des α - α' -dichloro-1,1'-bianthraquinonyles et de leurs dérivés à partir de dérivés de l'anthraquinone.

La préparation du 4,4'-dichloro-1,1'-bianthraquinonyle par traitement de la 1,4-dichloranthraquinone par la poudre de cuivre dans le nitrobenzène est décrite dans "Monatshefte für Chemie 39, 839 (1918)". D'après les indications de l'auteur, il se forme ainsi un produit brun amorphe, d'où on peut isoler le 4,4'-dichloro-1,1'-bianthraquinonyle sous forme de produit brun clair par une purification compliquée et coûteuse. Il est indiqué dans le même article que la même réaction ("réaction d'Ullmann") ne réussit pas avec la 1,5-dichloranthraquinone ni avec la 1,8-dichloranthraquinone.

On a découvert qu'on obtenait d'une manière simple et avec de bons rendements les α - α' -dichloro-1,1',-bianthraquinonyles de formule



25 où un X et un X' représentent des atomes de chlore, les autres X et X' représentant des atomes d'hydrogène ou de chlore ou des groupes hydroxyle, R représente un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical hétérocyclique à 5 chaînons et 2 hétéroatomes, éventuellement accolé à un noyau benzénique, ou un groupe $COOR^1$ ou $CO-N \begin{smallmatrix} R^2 \\ R^3 \end{smallmatrix}$,
 30 R^1 représentant un radical alkyle en C_1-C_4 , R^2 un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 et R^3 un radical alkyle en C_1-C_4 ou un radical phényle éventuellement substitué, et $n = 0, 1$ ou 2 ,
 un X et un X' pouvant former avec l'atome de carbone du groupe CO voisin un noyau homocyclique à 6 chaînons ou un noyau hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons, en faisant réagir les dichloranthraquinones
 35 de formule



5

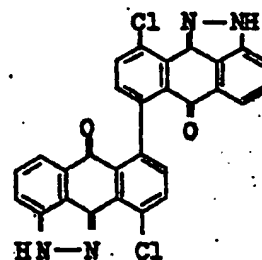
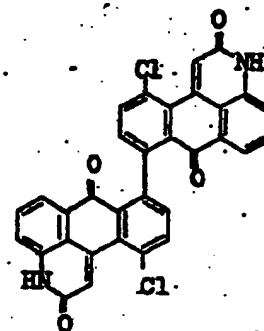
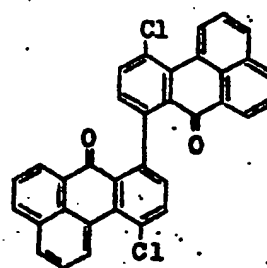
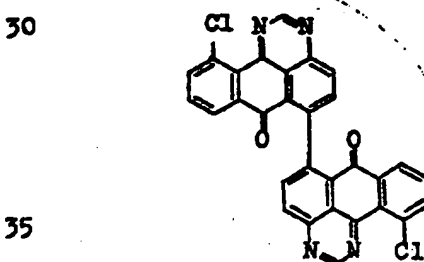
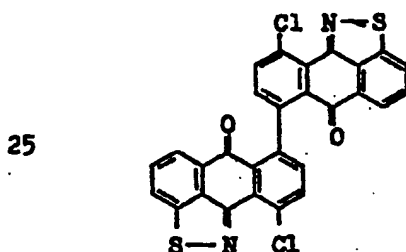
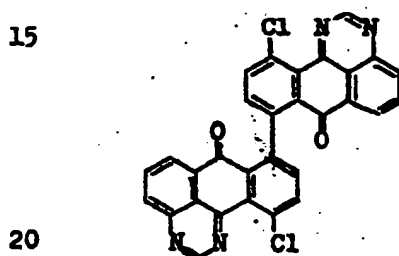
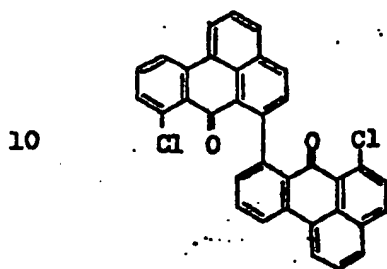
où X, R et n ont les mêmes significations, sur une quantité au moins stoechiométrique de cuivre en poudre dans un solvant aprotique fortement polaire et miscible à l'eau ou dans un mélange de
10 tels solvants.

Le procédé de l'invention donne des α - α' -dichloro-1,1'-bianthraquinonyles de formule I très purs avec des rendements élevés et des rendements volumiques horaires élevés.

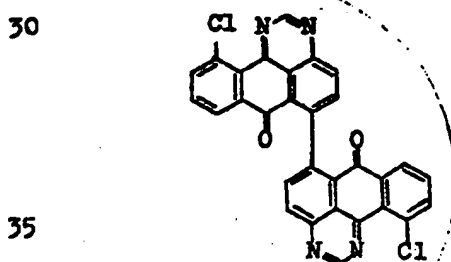
Parmi les dichloranthraquinones de formule II utilisables figurent la 1,4-dichloranthraquinone, la 1,5-dichloranthraquinone, la 1,8-dichloranthraquinone, la 1,4-dichloro-5,8-dihydroxyanthraquinone, la 1,4-dichloro-4-hydroxyanthraquinone, la 1,8-dichloro-4,5-dihydroxyanthraquinone, la 5,8-dichlorobenzanthrone, la 5,8-dichloro-1,9-anthrapyrimidone, la 5,8-dichloro-1(N),9-anthrapyridone, la 5,8-dichloro-1,9(N)-isothiazoloanthrone, la 5,8-dichloro-1,9-pyrazoloanthrone, la 4,5-dichloro-1,9-pyrazoloanthrone, la 4,5-dichlorobenzanthrone, la 4,8-dichloro-1,9-anthrapyrimidone, la 1,4-dichloro-2-méthylanthraquinone, la 1,4-dichloro-6-méthylanthraquinone, les 1,4-dichloranthraquinone-6-carboxylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle et d'isobutyle, les 1,4-dichloranthraquinone-2-carboxylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle et d'isobutyle, les 1,4-dichloranthraquinone-6-carboxanilides et N,N-dialkyl-1,4-dichloranthraquinone-6-carboxamides, les 1,4-dichloranthraquinone-2-carboxanilides et N,N-dialkyl-1,4-dichloranthraquinone-2-carboxamides, les dérivés de la 1,4-dichloranthraquinone portant un radical hétérocyclique en position 2 ou 6, tels que la 1,4-dichloro-2-(2-benzoxazolyl)anthraquinone, la 1,4-dichloro-2-(2-benzothiazolyl)anthraquinone, la 1,4-dichloro-6-(2-benzoxazolyl)anthraquinone, la 1,4-dichloro-6-(2-benzothiazolyl)anthraquinone, la 1,4-dichloro-2-(2-benzimidazolyl)anthraquinone, la 1,4-dichloro-6-(2-benzimidazolyl)anthraquinone, les 1,4-dichloranthraquinone-6,7-dicarboximides et les 1,4-dichloranthra-

quinone-2,3-dicarboximides et leurs dérivés N-alkylés et N-phénylés.

Parmi les composés de formule I figurent surtout le 4,4'-dichloro-1,1'-bianthraquinonyle, le 5,5'-dichloro-1,1'-bianthraquinonyle et les composés ci-dessous qui sont des produits intermédiaires pour la préparation de colorants.



et ,



Parmi les composés de formule II, on préfère donc particulièrement la 1,4-dichloranthraquinone, la 1,5-dichloranthraquinone, la 4,5-dichlorobenzanthrone, la 5,8-dichlorobenzanthrone, la 5,8-dichloro-1,9-anthrapyrimidone, la 5,8-dichloro-1(N),9-anthrapyridone, la 5,8-dichloro-1,9(N)-isothiazoloanthrone, la 5,8-dichloro-1,9-pyrazoloanthrone et la 4,8-dichloro-1,9-anthrapyrimidine.

Parmi les solvants aprotidiques fortement polaires et miscibles à l'eau utilisables figurent le diméthylsulfoxyde, la tétraméthylène-sulfone et les dialkylamides tels que le diméthylformamide, le diéthylformamide, le diméthylacétamide, le diméthylpropionamide, la tétraméthylurée, la 1-méthylpyrrolidone, la 1-éthylpyrrolidone et la N-méthylhexanolactame. Pour des raisons d'économie, on préfère le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide, la 1-méthylpyrrolidone, et les mélanges de ces solvants.

Pour mettre la réaction en oeuvre, on met généralement la dichloranthraquinone de formule II en solution ou en suspension dans le solvant ou mélange de solvants, et on chauffe le mélange à la température de réaction. On ajoute alors la quantité stoechiométrique de cuivre en poudre ou un excès, de manière à maintenir la température de réaction sans chauffage. Dans quelques cas, par exemple avec la 1,4-dichloranthraquinone, la réaction est si violente qu'il faut ajouter le cuivre par très petites portions. Si l'on part de dichloranthraquinones moins réactives, telles que la 1,5-dichloranthraquinone, on peut ajouter tout le cuivre d'un coup à la solution chaude. On peut aussi ajouter des quantités catalytiques de sels cuivreux, tels que le chlorure cuivreux ou le bromure cuivreux. On entend par "quantités catalytiques" des quantités comprises entre 0,005% et 1% du poids de cuivre.

La quantité de solvant aprotidique fortement polaire et miscible à l'eau est généralement comprise entre 0,5 et 10 fois, de préférence entre 0,5 et 5 fois le poids de dichloranthraquinone. Elle dépend des propriétés du composé utilisé. C'est ainsi que quand on part de la 1,8-dichloranthraquinone, le rendement en 8,8'-dichloro-1,1'-bianthraquinonyle diminue fortement quand on emploie de grandes quantités de solvant. La réaction secondaire est l'élimination d'un atome de chlore sans formation de bianthraquinonyle. Dans les autres cas, la quantité exacte de solvant a peu d'import-

tance. Pour des raisons d'économie, on choisit la plus petite quantité de solvant avec laquelle le mélange réactionnel peut être agité pendant toute la réaction.

La réaction se fait généralement entre 70°C et 200°C, de préférence entre 120°C et 160°C. La durée de la réaction dépend surtout de la nature de la dichloranthraquinone et de la température. La réaction est généralement terminée en une demi-heure à cinq heures. Si l'on effectue la réaction entre 120°C et 160°C, elle est généralement terminée en une demi-heure à deux heures. Le produit formé cristallise généralement pendant la réaction, et peut être isolé après refroidissement par filtration, centrifugation ou décantation. Au cas où le produit formé est soluble dans le solvant ou mélange de solvants, on ajoute un diluant dans lequel le produit est insoluble ou peu soluble, puis on isole le produit. Parmi les diluants utilisables figurent le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'acide acétique, et surtout l'eau.

On peut enfin éliminer le cuivre éventuellement restant par traitement par le chlorate de sodium et l'acide chlorhydrique ou par l'acide nitrique dilué chaud. Les résidus de solvant dans le gâteau de filtration ne gênent pas, étant solubles dans l'eau.

L'emploi du diméthylformamide comme solvant pour la réaction d'Ullmann pour la préparation des biphenyles et binaphtyles substitué a été décrit dans Journal of the American Chemical Society 74, 5782 (1952). D'après cet article, il se formerait alors, à partir de la 1,4-dichloranthraquinone, une quantité d'anthraquinonyles polymères encore plus grande que dans le nitrobenzène bouillant. Il n'était donc pas à prévoir que les α, α' -dichloro-1,1'-bianthraquinonyles seraient obtenus très purs et avec d'excellents rendements en présence de solvants aprotiques fortement polaires et miscibles à l'eau.

Les produits obtenus sont des produits intermédiaires intéressants pour la préparation de colorants, en particulier de pigments, car les atomes de chlore en α et α' s'échangent facilement contre des groupes nucléophiles.

Dans les exemples qui suivent, les parties et pourcentages sont en poids. Les volumes sont aux litres comme les parties en poids aux kilogrammes.

EXEMPLE 1.-

On introduit 277 parties de 1,4-dichloranthraquinone dans 500 volumes de diméthylformamide. On chauffe le mélange à l'ébullition jusqu'à formation d'une solution limpide. On baisse alors le chauffage et on introduit par portions 70 parties de poudre de cuivre, de manière à entretenir la réaction exothermique. On agite ensuite à 120°C pendant une à deux heures, on dilue avec 250 volumes d'acide acétique et on essore à chaud. On lave le gâteau de filtration au diméthylformamide chaud, puis à l'eau chaude, et on le porte dans 500 volumes d'acide nitrique à 30% environ pour éliminer le cuivre. On chauffe à 60°-70°C pendant une heure, on essore et on lave à l'eau chaude jusqu'à neutralité. Après séchage, on obtient 230 parties de 4,4'-dichloro-1,1'-bianthraquinonyle sous forme de cristaux jaunes (rendement théorique). Teneur en chlore calculée, 14,7%, trouvée, 14,5%. Le composé ne fond pas à 360°C.

EXEMPLE 2.-

On dissout 277 parties de 1,4-dichloranthraquinone dans 400 volumes de diméthylsulfoxyde à 100°C. On ajoute 0,05 partie de chlorure cuivreux, puis on ajoute par portions 67 parties de poudre de cuivre de manière à entretenir la réaction sans chauffage. On agite ensuite à 120°C pendant une heure, on dilue avec 200 volumes d'acide acétique, et on essore à 80°C. On lave à l'acide acétique chaud et on élimine le cuivre comme dans l'exemple 1. Après séchage, on obtient 195 parties de 4,4'-dichloro-1,1'-bianthraquinonyle (rendement 81%). Teneur en chlore calculée : 14,7%; trouvée : 14,5%.

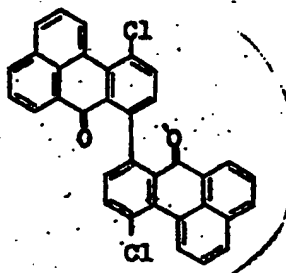
Si l'on remplace le diméthylsulfoxyde par la même quantité des solvants du tableau suivant, on obtient les résultats indiqués :

Ex.	Solvant	Rendement	% Cl
3	1-méthylpyrrolidone	189 parties	14,9
4	Tétraméthylurée	198 parties	14,6
5	Diméthylacétamide	218 parties	14,7
6	Diméthylformamide	203 parties	14,9
7	N-méthylhexanolactame	199 parties	14,4

EXEMPLE 8.

On introduit en agitant 299 parties de 5,8-dichlorobenzanthrone et 0,5 partie de chlorure cuivreux dans 800 parties de 1-méthylpyrrolidone à 130°C. On ajoute ensuite 67,5 parties de
5 poudre de cuivre en une heure et on agite à 140°C pendant deux heures. On verse le mélange dans 500 volumes d'eau, on essore et on élimine le cuivre comme dans l'exemple 1. Après séchage, on obtient 229 parties de dichlorobibenzanthronyle de formule

10



15

Après recristallisation dans le diméthylformamide, ce composé fond à 332°C; sa teneur en chlore est de 13,5% (teneur calculée 13,5%).

20

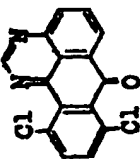
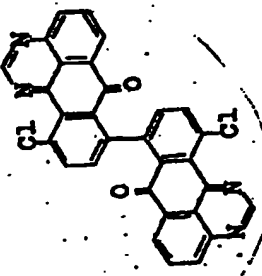
EXEMPLE 9.

On procède comme dans l'exemple 8, mais en remplaçant la 5,8-dichlorobenzanthrone par la même quantité de 4,5-dichlorobenzanthrone. On obtient 196 parties de 5,5'-dichloro-4,4'-bibenzanthronyle (F = 300°-303°C, teneur en chlore 13,9%).

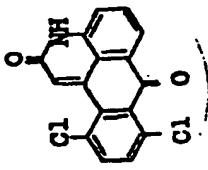
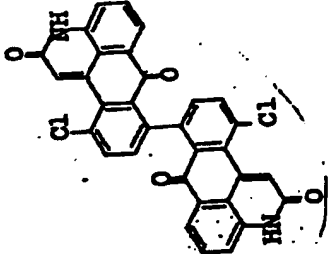
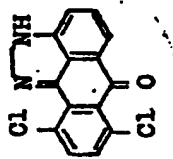
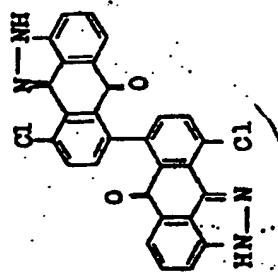
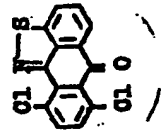
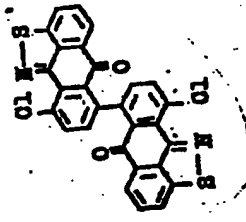
25

EXEMPLES 10 à 20

En procédant comme dans les exemples 1,2 ou 8, on prépare les α - α' -dichloro-1,1'-bianthraquinonyles du tableau suivant :

Ex.	Composé II	Composé I	Point de fusion	Teneur en chlore calculée	Teneur en chlore trouvée
10	1,5-dichloranthraquinone	5,5-dichloro-1,1'-bianthraquinonyl	>360°C	14,7%	14,8%
11	1,4-dichloro-2-méthylanthraquinone	2,2'-diméthyl-4,4'-dichloro-1,1'-bianthraquinonyl	>360°C	13,9%	13,5%
12	1,4-dichloro-6-méthylanthraquinone	4,4'-dichloro-6,6'(7,7')-diméthyl-1,1'-bianthraquinonyl (x)	>360°C	13,9%	13,4%
13	N-méthyl-1,4-dichloranthraquinone-6,7-dicarboximide	N,N'-diméthyl-4,4'-dichloro-1,1'-bianthraquinonyl-6,7,6',7'-bis-dicarboximide	>360°C	10,9%	10,6%
14	1,4-dichloro-5,8-dihydroxyanthraquinone	4,4'-dichloro-5,8,5',8'-tétrahydroxy-1,1'-bianthraquinonyl	>360°C	13,0%	12,7%
15	1,4-dichloranthraquinone-6-carboxanilide	4,4'-dichloro-1,1'-bianthraquinonyl-6,6'(7,7')-dicarboxanilide (x)	>360°C	9,8%	9,4%
16	1,4-dichloro-6-(2-benzoxalyl)anthraquinone	4,4'-dichloro-6,6'(7,7')-bis-(2-benzoxalyl)-1,1'-bianthraquinonyl (x)	>360°C	9,9%	10,1%
17			>350°C	13,4%	13,0%

(x) Mélange de deux isomères.

Ex.	Composé II	Composé I	Point de fusion	Teneur en chlore calculée	Teneur en chlore trouvée
18			> 350°0	12,7%	12,3%
19			> 350°0	14,0%	14,2%
20			> 360°0	13,1%	13,7%

73 00125

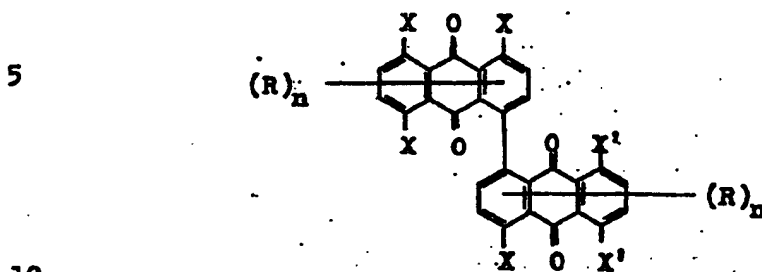
2167626

EXEMPLE 21.-

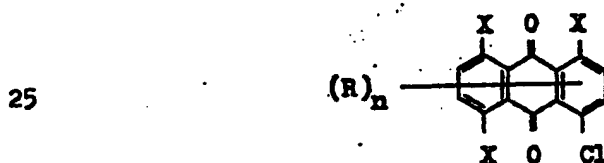
- On porte à 150°C un mélange de 277 parties de 1,8-dichloranthraquinone, 160 volumes de diméthylformamide et 0,3 partie de chlorure cuivreux, et on ajoute en une heure 67,5 parties de poudre de cuivre. On agite à 150°-160°C pendant deux heures, puis on dilue avec 400 volumes d'acide acétique. Onessore à 75°C et on lave à l'acide acétique chaud, puis à l'eau. On élimine ensuite le cuivre comme dans l'exemple 1. On obtient 160 parties de 8,8'-dichloro-1,1'-bianthraquinonyle ($T=300^{\circ}$ - 305° C; teneur en chlore calculée, 14,6%; trouvée, 14,5%).
- 10 Quand on emploie de plus grandes quantités de diméthylformamide, le rendement diminue fortement, et on obtient de plus en plus de 1-chloranthraquinone, c'est-à-dire qu'il y a seulement élimination d'un atome de chlore.

- REVENDICATIONS -

1.- Procédé de préparation de dichloro-1,1'-bianthra-quinonyles de formule



où un X et un X' représentent chacun un atome de chlore, les autres X et X' représentant des atomes d'hydrogène ou de chlore ou des groupes hydroxyle, R représente un radical alkyle en C₁-C₄, un radical hétérocyclique à 5 chaînons et 2 hétéroatomes (éventuellement accolé à un noyau benzénique), ou un groupe COOR¹ ou CO-N^{R²}_{R³}, R¹ représentant un radical alkyle en C₁-C₄, R² un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄ et R³ un radical alkyle en C₁-C₄ ou un radical phényle éventuellement substitué, et n = 0, 1 ou 2, un X et un X' pouvant former avec l'atome de carbone du groupe CO voisin un noyau homocyclique à 6 chaînons ou un noyau hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons, caractérisé par la réaction d'une dichloranthraquinone de formule



où X, R et n ont les mêmes significations, sur une quantité au moins stoechiométrique de poudre de cuivre dans un solvant aprotique fortement polaire et miscible à l'eau.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par l'emploi comme solvant du diméthylsulfoxyde, de la tétraméthylène-sulfone, du diméthylformamide, du diméthylacétamide, du dimé-

thylpropionamide, du diéthylformamide, du diéthylacétamide, du diéthylpropionamide, de la tétraméthylurée, de la 1-méthylpyrrolidone, de la 1-éthylpyrrolidone, du N-méthylhexanolactame ou d'un mélange de ces solvants.

5 3.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par l'emploi comme solvant du diméthylsulfoxyde, du diméthylformamide, de la 1-méthylpyrrolidone ou d'un mélange de ces solvants.

4.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par l'emploi de 0,5 à 10 parties en poids
10 de solvant par partie en poids de dichloranthraquinone.

5.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par l'emploi de la 1,4-dichloranthraquinone, de la 1,5-dichloranthraquinone, de la 4,5-dichlorobenzanthrone, de la 5,8-dichlorobenzanthrone, de la 5,8-dichloro-1,9-anthra-
15 pyrimidone, de la 5,8-dichloro-1(N),9-anthrapyridone, de la 5,8-dichloro-1,9(N)-isothiazoloanthrone, de la 5,8-dichloro-1,9-pyrazoloanthrone ou de la 4,8-dichloro-1,9-anthrapyrimidone.

6.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par une température de réaction comprise
20 entre 70°C et 200°C.

7.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par une température de réaction comprise entre 120°C et 160°C.

8.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par la présence de quantités catalytiques
25 de chlorure cuivreux ou de bromure cuivreux.

PATENT SPECIFICATION

(11) 1 404 969

1 404 969

- (21) Application No. 59310/72 (22) Filed 22 Dec. 1972
 (31) Convention Application No. 2 200 127 (32) Filed 3 Jan. 1972 in
 (33) Germany (DT)
 (44) Complete Specification published 3 Sept. 1975
 (51) INT CL² C07C 49/68
 (52) Index at acceptance

C2C 1231 1250 1372 1390 1394 1405 1416 1544 160X 213
 220 227 22X 22Y 247 250 251 252 255 256 25Y 280
 281 28X 313 31Y 337 338 342 34Y 351 352 353
 365 366 368 36Y 386 387 388 43X 582 588 596
 633 635 638 63X 643 645 65X 662 668 699 760
 761 762 776 KW TT TY UA UB



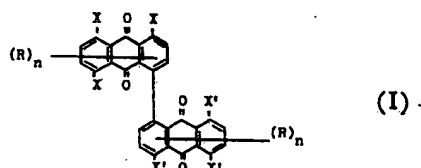
(54) PRODUCTION OF DICHLORO-1,1'-DIANTHRAQUINONYLS AND THEIR DERIVATIVES

(71) We, BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, a German Joint Stock Company of 6700 Ludwigshafen, Federal Republic of Germany, do hereby declare the invention, for which we pray that a Patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following Statement:—

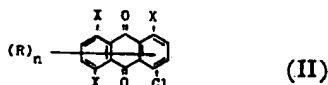
The present invention relates to a process for the production of α,α' -dichloro-1,1'-dianthraquinonyl derivatives from anthraquinone derivatives.

The production of 4,4'-dichloro-1,1'-dianthraquinonyl by reaction of 1,4-dichloroanthraquinone in nitrobenzene in the presence of copper powder is described in "Monatshfte für Chemie", Band 39 (1918), Page 839. According to the author's report there resulted a brown, amorphous product, from which 4,4'-dichloro-1,1'-dianthraquinonyl could be isolated as a light brown product after a cumbersome and expensive purification operation. It is also stated in the same reference that the corresponding reaction, which is also characterised as an Ullmann reaction, does not occur with 1,5- and 1,8-dichloroanthraquinone.

We have now found that α,α' -dichloro-1,1'-dianthraquinonyls of the formula:—



in which one X and one X' each denote chlorine and the other X and X' denote hydrogen, chlorine or hydroxy, R denotes alkyl having one to four carbon atoms, a heterocyclic 5-membered ring with two hetero atoms, which can be condensed with a benzene ring, the —COOR¹ or the —CONR² R³ group, n denotes zero, one or two, R¹ denotes alkyl having one to four carbon atoms, R² denotes hydrogen or alkyl having one to four carbon atoms and R³ denotes alkyl having one to four carbon atoms or an optionally substituted phenyl radical, and in which one X and one X' together with the carbon atom of the neighbouring carbonyl group can form a condensed 6-membered carbocyclic ring or a 5- or 6-membered heterocyclic ring, can be produced in an advantageous manner by reacting dichloroanthraquinones of the formula:—



in which X, R and n are as defined above, in a strongly polar aprotic solvent which is miscible with water, or a mixture of such solvents, in the presence of at least an equimolar amount of copper powder.

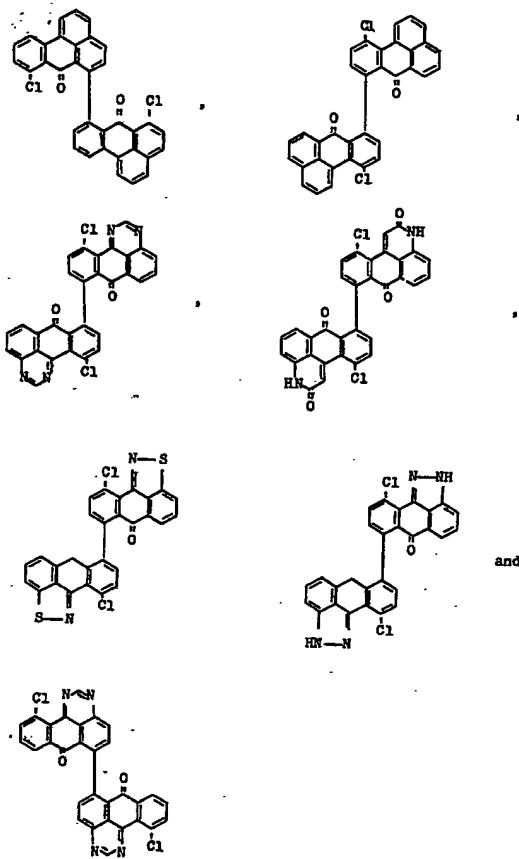
[Price 33p]

α,α' -Dichloro-1,1'-dianthraquinonyls of formula I can be obtained in high yield and good purity and simultaneously in high space-time yield according to the process of the present invention.

The following dichloroanthraquinones of formula II can for example be used:

1,4-dichloroanthraquinone, 1,5-dichloroanthraquinone, 1,8-dichloroanthraquinone, 1,4-dichloro-5,8-dihydroxyanthraquinone, 1,5-dichloro-4-hydroxyanthraquinone, 1,8-dichloro-4,5-dihydroxyanthraquinone, 5,8-dichlorobenzanthrone, 5,8-dichloro-1,9-anthrapyrimidine, 5,8-dichloro-1(N),9-anthrapyridone, 5,8-dichloro-1,9(N)-isothiazoloanthrone, 5,8-dichloro-1,9-pyrazoloanthrone, 4,5-dichloro-1,9-pyrazoloanthrone, 4,5-dichlorobenzanthrone, 4,8-dichloro-1,9-anthrapyrimidine, 1,4-dichloro-2-methylanthraquinone, 1,4-dichloro-6-methylanthraquinone, 1,4-dichloroanthraquinone-6-carboxylic acid esters such as the methyl, ethyl, propyl and n- or iso-butyl esters, 1,4-dichloroanthraquinone-2-carboxylic acid esters such as the methyl, ethyl, propyl, and n- or iso-butyl esters, 1,4-dichloroanthraquinone-6-carboxylic amides such as the anilide or the N,N-dialkylamides, 1,4-dichloroanthraquinone-2-carboxylic amides such as the anilide or the N,N-dialkyl amides, 1,4-dichloroanthraquinone derivatives which have a heterocyclic radical in the 2- or 6-position, for example 1,4-dichloro-2-[benzoxazolyl-(2)]-anthraquinone, 1,4-dichloro-2-[benzthiazolyl-(2)]-anthraquinone, 1,4-dichloro-6-[benzoxazolyl-(2)]-anthraquinone, 1,4-dichloro-6-[benzthiazolyl-(2)]-anthraquinone, 1,4-dichloro-2-[benzimidazolyl-(2)]-anthraquinone, 1,4-dichloro-6-[benzimidazolyl-(2)]-anthraquinone.

Reaction products of formula I include above all 4,4'-dichloro-1,1'-dianthraquinonyl, 5,5'-dichloro-1,1'-dianthraquinonyl and the compounds



These compounds are particularly suitable as starting materials for conversion to dyes. Correspondingly, particularly preferred starting compounds of formula II are 1,4-dichloroanthraquinone, 1,5-dichloroanthraquinone, 4,5-dichlorobenzanthrone, 5,8-di-

chlorobenzanthrone, 5,8-dichloro-1,9-anthrapyrimidine, 5,8-dichloro-1(N),9-anthrapyridone, 5,8-dichloro-1,9(N)-isothiazoloanthrone, 5,8-dichloro-1,9-pyrazoloanthrone and 4,8-dichloro-1,9-anthrapyrimidine.

Examples of strongly polar, aprotic solvents which are miscible with water are dimethylsulphoxide, tetramethylenesulphone and the N,N-dialkyl carboxylic amides, for example N,N-dimethyl formamide, N,N-dimethylacetamide, N,N-dimethylpropionamide, N,N-diethylformamide, N,N-diethylacetamide, N,N-diethylpropionamide, N,N,N',N'-tetramethylurea, also the cyclic N,N-dialkyl carboxylic amides, for example N-methylpyrrolidone, N-ethylpyrrolidone and N-methyl-caprolactam. On economic grounds dimethylsulphoxide, N,N-dimethylformamide, N-methylpyrrolidone and mixtures of two or more thereof are preferred as the strongly polar, aprotic solvent miscible with water.

The reaction is generally carried out as follows: The dichloroanthraquinone of formula II is suspended or dissolved in the solvent or solvent mixture and the mixture is heated to the reaction temperature. At this temperature at least the equivalent amount or an excess of copper powder is added in such a way that the temperature in the reaction mixture is maintained constant without an additional supply of heat. In some cases, for example with 1,4-dichloroanthraquinone, the reaction proceeds so vigorously that the copper powder must be added in very small portions so that the reaction is not too violent. On the other hand, with dichloroanthraquinones that are slow to react, for example 1,5-dichloroanthraquinone, the total amount of the copper powder can be added at once to the hot solution. The reaction of dichloroanthraquinones (II) that are slow to react can be accelerated by the addition of catalytic amounts of copper (I) halides, for example copper (I) chloride or copper (I) bromide. By catalytic amounts we mean amounts of 0.005 to 1 weight % based on the amount of copper used.

The amount of the water-miscible, strongly polar, aprotic solvent used is suitably from 0.5 to 10 times, preferably from 0.5 to 5 times, the amount of the dichloroanthraquinone compound (II) used, on a weight basis. The actual amount used depends on the particular compound. For example, it is observed in the reaction of 1,8-dichloroanthraquinone that the yield of 8,8'-di dichloro-1,1'-dianthraquinonyl falls sharply with the use of larger amounts of solvent. The elimination of a chlorine atom is found to occur as a side reaction instead of the formation of the dianthraquinonyl molecule. In other cases, however, the amount of solvent is not critical. The amount of solvent is kept as low as possible on economic grounds but should, however, be chosen such that the reaction mixture is stirrable throughout the whole reaction.

The reaction of the dichloroanthraquinone compounds (II) is carried out in general at from 70 to 200° C., preferably from 120 to 160° C.

The duration of the reaction is chiefly dependent on the dichloroanthraquinone compound (II) and the reaction temperature used. In general the reaction is complete after a period of from half an hour to five hours. If the reaction is carried out at a temperature in the range from 120 to 160° C. the reaction is complete in most cases after a period of from half an hour to two hours. The reaction product generally crystallises out during the reaction and can be separated easily from the reaction mixture, after cooling, by filtration, centrifugation or decantation. In those cases where the dichloro-1,1'-dianthraquinonyl compound obtained is soluble in the solvent or solvent mixture, a solvent or diluent in which the reaction product is either insoluble or only slightly soluble is added to the reaction mixture and only then is the reaction product separated out. Solvents and diluents suitable for this purpose are for example methanol, ethanol, propanol, acetic acid and, above all, water.

The reaction product can thereafter be freed in a conventional manner from the copper that may still be present, for example by treatment with sodium chlorate and hydrochloric acid or by treatment with hot dilute nitric acid. In this way the water-solubility of the residue of the solvent still remaining in the filtration residue is not affected.

The use of dimethylformamide as solvent for the Ullmann reaction for the production of substituted diphenyls and dinaphthyls has already been described in "J. Amer. Chem. Soc." Band 74 (1952), at page 5782. On the basis of this literature reference an expert ought to expect in the present case that, because the course of the Ullmann reaction has been made simpler, still higher polymeric anthraquinonyls would be formed by the reaction of 1,4-dichloroanthraquinone, as this is known to occur in the known conversion of 1,4-dichloroanthraquinone in boiling nitrobenzene in the presence of copper powder. It was therefore not to be expected that the corresponding α,α' -dichloro-1,1'-dianthraquinonyl would be obtained in excellent yield and purity using strongly polar, aprotic solvents miscible with water.

The reaction products are valuable starting materials for the production of dye-stuffs, particularly pigments, because the chlorine atoms in the α - and α' -positions can be substituted by other nucleophilic groups.

The invention is illustrated by the following Examples in which the parts and percentages are by weight unless otherwise stated. The parts by volume are related to the parts by weight in the same way as the litre to the kilogram.

Example 1.

277 Parts of 1,4-dichloroanthraquinone are introduced into 500 parts by volume of dimethylformamide. The mixture is heated to boiling point until a clear solution is attained. The heating is now stopped and 70 parts of copper powder are added in batches at 120° C. with stirring so that the exothermic reaction just continues in progress. Thereafter the mixture is stirred for a further one to two hours at 120° C., diluted with 250 parts by volume of acetic acid and filtered hot. The filter cake is washed with hot dimethylformamide and then with hot water, and then introduced into 500 parts by volume of approximately 30% nitric acid for decoppering. It is digested for one hour at 60 to 70° C., filtered and washed until neutral with hot water. After drying, 230 parts of 4,4'-dichloro-1,1'-dianthraquinonyl is obtained in the form of yellowish crystals (an amount corresponding to the calculated yield). Content of chlorine: calculated 14.7%, found 14.5%. The compound does not melt below 360° C.

Example 2.

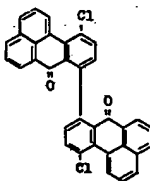
277 Parts of 1,4-dichloroanthraquinone are dissolved in 400 parts by volume of dimethylsulphoxide at 100° C. 0.05 parts of copper (I) chloride is added and then 67 parts of copper powder are added all at once so that the reaction remains in progress without heating. Then the reaction mixture is stirred for a further one hour at 120° C., diluted with 200 parts by volume of acetic acid and filtered at 80° C. It is thereafter washed with hot acetic acid and decoppered in the manner described in Example 1. After drying, 195 parts of 4,4'-dichloro-1,1'-dianthraquinonyl (corresponding to 81% of the calculated yield) are obtained. Content of chlorine: calculated 14.7%, found 14.5%.

If the dimethylsulphoxide is replaced in Example 2 by the same amount of the solvents named in the following Table, the results listed there are obtained.

Example	Solvent	Yield Parts	% Cl
3	N-methylpyrrolidone	189	14.9
4	N,N,N',N' -tetramethylurea	198	14.6
5	N,N-dimethylacetamide	218	14.7
6	N,N-diethylformamide	203	14.9
7	N-methylcaprolactam	199	14.4

Example 8.

299 Parts of 5,8-dichlorobenzanthrone and 0.5 parts of copper (I) chloride are stirred into 800 parts by volume of N-methylpyrrolidone at 130° C. 67.5 parts of copper powder are added thereto inside one hour and the mixture is then stirred for a further two hours at 140° C. The reaction mixture is poured into a 500 parts by volume of water, filtered and decoppered in the manner described in Example 1. After drying, 229 parts of dichloro-dibenzanthronyl of the formula



is obtained. After recrystallisation from dimethylformamide the compound melts at 332° C. and its chlorine content is 13.3% (calculated 13.5%).

Example 9.


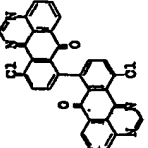
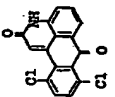
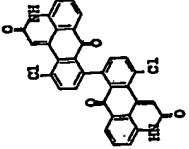

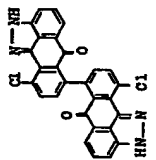
The procedure of Example 8 is repeated except that, instead of the 5,8-dichloro-benzanthrone, the same amount of 4,5-dichlorobenzanthrone is used. Yield: 196 parts of 5,5'-dichloro-4,4'-dibenzanthronyl with a melting point of 300 to 303° C. and a chlorine content of 13.9%.


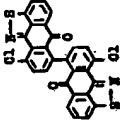
Examples 10 to 19.

In an analogous manner to Examples 1, 2 or 8 the α,α' -dichloro-1,1'-dianthra-quinonyl derivatives listed in the following Table are obtained.

Example	Starting material	Reaction product	Melting Point °C	Cl Calculated %	Cl Found %
10	1,5-dichloroanthraquinone	5,5'-dichloro-1,1'-dianthraquinonyl	>360	14.7	14.8
11	1,4-dichloro-2-methyl-anthraquinone	2,2-dimethyl-4,4'-dichloro-1,1'-dianthraquinonyl	>360	13.9	13.5
12	1,4-dichloro-6-methyl-anthraquinone	4,4'-dichloro-6' (7')-dimethyl-1,1'-dianthraquinonyl*)	>360	13.9	13.4
13	1,4-dichloro-5,8-dihydroxy-anthraquinone	4,4'-dichloro-5,8,5',8'-tetrahydroxy-1,1'-dianthraquinonyl	>360	13.0	12.7
14	1,4-dichloroanthraquinone-6-carboxylic anilide	4,4'-dichloro-1,1'-dianthraquinonyl-6(7),6' (7')-dicarboxylic dianilide*)	>360	9.8	9.4
15	1,4-dichloro-6-benzoxazolo-(2)-anthraquinone	4,4'-dichloro-6(7),6' (7')-bis-benzoxazolo-(2)-1,1'-di-anthraquinonyl*)	>360	9.9	10.1

*) mixture of isomeric dianthraquinonyl compounds.

Example	Starting material	Reaction product	Melting Point °C	Cl calculated %	Cl found %
16			>350	13.4	13.0
17			>350	12.7	12.3
18			>350	14.0	14.2

Example	Starting material	Reaction product	Melting Point °C	Cl Calculated %	Cl found %
19			>350	13.1	13.7

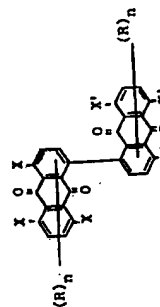
Example 20.

67.5 Parts of copper powder are added inside one hour at 150° C. to a melt of 277 parts of 1,8-dichloroanthraquinone, 160 parts by volume of dimethylformamide and 0.3 parts of copper (I) chloride. The reaction mixture is then stirred for a further two hours at 150 to 160° C. and then diluted with 400 parts by volume of acetic acid. The crystalline slurry is filtered at 75° C. and washed with hot glacial acetic acid and then with water. Thereafter it is decoppered as described in Example 7. 160 parts of 8,8'-dichloro-1,1'-dianthraquinonyl are obtained. Melting point 300—305° C.; chlorine content: calculated 14.6% found 14.5%.

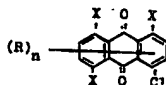
With the use of larger quantities of dimethylformamide the yield of 8,8'-dichloro-1,1'-dianthraquinonyl falls sharply and 1-chloroanthraquinone is obtained in increasing quantities, i.e. splitting off of an α -chlorine atom occurs.

WHAT WE CLAIM IS:—

1. A process for the production of a dichloro-1,1'-dianthraquinonyl derivative of the formula:—



in which one X and one X' each denote chlorine and the other X and X' denote hydrogen, chlorine or hydroxy, R denotes alkyl having 1 to 4 carbon atoms, a heterocyclic 5-membered ring with two hetero atoms which can be condensed with a benzene ring, the —COOR¹ group or the —CONR²R³ group, n denotes the values zero, 1 or 2, R¹ denotes alkyl having 1 to 4 carbon atoms, R² denotes hydrogen or alkyl having 1 to 4 carbon atoms and R³ denotes alkyl having 1 to 4 carbon atoms or an optionally substituted phenyl radical, and in which one X and one X' together with the carbon atom of the neighbouring carbonyl group may form a 6-membered carbocyclic ring or a 5- or 6-membered heterocyclic ring, wherein a dichloroanthraquinone of the formula:—



in which X, R and n are as defined above, is reacted in a strongly polar, aprotic solvent which is miscible with water, or in a mixture of such solvents, in the presence of at least an equimolar quantity of copper powder.

2. A process as claimed in claim 1 wherein the solvent is dimethylsulphoxide, tetramethylenesulphone, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, N,N-dimethylpropionamide, N,N-diethylformamide, N,N-diethylacetamide, N,N-diethylpropionamide, N,N,N',N'-tetramethylurea, N-methylpyrrolidone, N-ethylpyrrolidone or N-methylcaprolactam or a mixture of two or more thereof.

3. A process as claimed in claim 1 wherein the solvent is dimethylsulphoxide, N,N-dimethylformamide, N-methylpyrrolidone or a mixture of two or more thereof.

4. A process as claimed in any of claims 1 to 3 wherein the solvent is employed out in an amount of from 0.5 to 10 parts by weight per part by weight of the dichloroanthraquinone compound.

5. A process according to any of claims 1 to 4 wherein the α,α -dichloroanthraquinone is 1,4-dichloroanthraquinone, 1,5-dichloroanthraquinone, 4,5-dichlorobenzanthrone, 5,8-dichlorobenzanthrone, 5,8-dichloro-1,9-anthrapyrimidine, 5,8-dichloro-1(N),9-anthrapyridone, 5,8-dichloro-1,9(N)-isothiazoloanthrone, 5,8-dichloro-1,9-pyrazoloanthrone or 4,8-dichloro-1,9-anthrapyrimidine.

6. A process as claimed in any of claims 1 to 5 wherein the reaction is carried out at a temperature of from 70 to 200° C.

7. A process as claimed in claim 6 wherein the reaction is carried out at a temperature in the range from 120 to 160° C.

8. A process as claimed in any of claims 1 to 7 wherein the reaction is carried out in the presence of a catalytic amount of copper (I) chloride or copper (I) bromide.

9. A process as claimed in claim 1 and substantially as hereinbefore described in any one of the foregoing Examples.

10. A dichloro-1,1'-dianthraquinonyl derivative when produced by a process as claimed in any of claims 1 to 9.

J. Y. & G. W. JOHNSON,
Furnival House, 14—18, High Holborn, London, WC1V 6DE,
Chartered Patent Agents,
Agents for the Applicants.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.